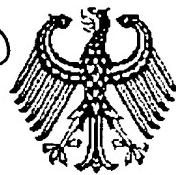


09/93746  
PCT/EP 00/03020  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP 00/3090



REC'D 18 MAY 2000  
WIPO PCT

## **Bescheinigung**

Das INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN gemeinnützige GmbH in Saarbrücken/  
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Katalytische Zusammensetzung, Verfahren zu ihrer Her-  
stellung und ihre Verwendung"

am 6. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-  
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
B 01 J und A 61 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 4. April 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 15 377.9

*Joost*

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161

06.90  
11/98

(EPOV-L)

# KATALYTISCHE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft eine katalytische Zusammensetzung, ein Verfahren zu ihrer

- 5 Herstellung und die Verwendung der katalytischen Zusammensetzung zum Zwecke der Desodorierung und Oxidation von organischen Komponenten oder Kohlenstoff.

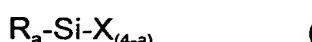
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von katalytischen

- 10 Zusammensetzungen, die in der Lage sind, Geruchsbelastungen in der Umgebung zu verringern oder zu beseitigen (Desodorierung) und die organische Komponenten oder Kohlenstoff oxidieren können.

Dieses Ziel wird überraschenderweise durch eine katalytische

- 15 Zusammensetzung erreicht, die eine Beschichtung aus einer Beschichtungsmasse auf einem Träger umfaßt und erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungsmasse, umfassend (1) ein Polykondensat aus  
(A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)

20



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer.

- (B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glasbildenden Elementen,

und (2) Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetallociden, wobei das

- 30 Gewichtsverhältnis von Übergangsmetallocid-Teilchen zu Polykondensat 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt, auf den Träger und thermisches Behandeln der aufgebrachten Beschichtungsmasse.

Bei den hydrolysierbaren Silanen (A) sind die hydrolysierbaren Gruppen X

- 35 beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und

Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C<sub>2-7</sub>-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoff-

5 atomen.

Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R<sup>1</sup> oder um eine funktionelle Gruppe tragende Reste R<sup>2</sup> handeln, wobei R<sup>1</sup> bevorzugt ist.

10

Der nicht hydrolysierbare Rest R<sup>1</sup> ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise C<sub>1-8</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C<sub>2-6</sub>-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (vorzugsweise C<sub>2-6</sub>-Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl). Die genannten Reste R<sup>1</sup> und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Spezielle Beispiele für die funktionellen Gruppen des Restes R<sup>2</sup> sind die Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-, Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R<sup>2</sup> enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Silanen (A) um eine Mischung aus

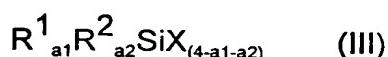
- (A1) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)

5



in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

- 10 (A2) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (III)



- 15 in der  $\text{R}^1$  gleich oder voneinander verschieden sind und eine nicht hydrolysierbare Gruppe bedeuten,  $\text{R}^2$  gleich oder voneinander verschieden sind und einen eine funktionelle Gruppe tragenden Rest bedeuten, X die vorstehende Bedeutung hat und  $a_1$  und  $a_2$  den Wert 0, 1, 2 oder 3 haben, wobei die Summe ( $a_1+a_2$ ) den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder einem davon abgeleiteten Oligomer
- 20 in einem Stoffmengenverhältnis (A1):(A2) von 5-50 : 50-95.

In der allgemeinen Formel (III) hat  $a_1$  vorzugsweise den Wert 1 oder 2,  $a_2$  vorzugsweise den Wert 0, 1 oder 2 und die Summe ( $a_1+a_2$ ) vorzugsweise den Wert 1 oder 2.

25

- Besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane (A) bzw. (A1) sind Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan (TEOS). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane (A) bzw. (A2) sind Alkyltrialkoxysilane, bevorzugt mit  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, insbesondere Methyltriethoxysilan, Aryltrialkoxysilane, insbesondere Phenyltriethoxysilan, Dialkyldialkoxysilane, bevorzugt mit  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, insbesondere Dimethyldiethoxysilan, und Diaryldialkoxysilane, insbesondere Diphenyldiethoxysilan. Silane mit funktionellen Gruppen (A) bzw. (A2) sind z. B. Epoxysilane wie 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GPTS) und Aminosilane wie 3-Aminopropyl-triethoxysilan und 3-(Aminoethylamino)-propyl-triethoxysilan (DIAMO).

In der Silankomponente (A) gemäß Formel (I) ist bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane a größer 0, d.h., mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane enthalten mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe R. Vorzugsweise  
5 enthält die Silankomponente (A) 50 bis 95 Stoffmengen-% Silane mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R. Bezuglich der Formeln (II) und (III) ist das bevorzugte Stoffmengenverhältnis des hydrolysierbaren Silans (A1) zu dem Organosilan (A2) im Polykondensat 5 bis 50 : 50 bis 95, vorzugsweise 1:1 bis 1:6 und besonders bevorzugt 1:3 bis 1:5. Ein besonderes  
10 günstiges Stoffmengenverhältnis ist 1:4.

Die Eventualkomponente (B) stellt glasbildende Elemente dar, die vorzugsweise im Reaktionsmedium löslich oder dispergierbar sind. Verwendbar sind z.B. Verbindungen (Halogenide, Alkoxide, Carboxylate, Chelate, etc.) von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Bor, Aluminium, Titan, Zirkon, Zinn, Zink oder Vanadium.  
15

Zur Herstellung des Polykondensats (1) werden die Ausgangskomponenten (A) und gegebenenfalls (B) hydrolysiert und kondensiert. Die Hydrolyse und  
20 Kondensation wird entweder in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder vorzugsweise in einem wäßrigen oder wäßrig/organischen Reaktionsmedium, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub> durchgeführt. Bevorzugt erfolgt die Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart einer wäßrigen Säure. Die wäßrigen Säuren werden bevorzugt in einem Konzentrationsbereich von 0,1 N bis 10,0 N eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Säuren sind Salz-, Salpeter-, Phosphor- und Essigsäure.

Daneben können bei der Herstellung des Polykondensats die nachstehend  
30 aufgeführten anorganischen Partikel zugegeben werden. Vorzugsweise werden bei der Herstellung nanoskalige anorganische Partikel, insbesondere in Form eines Sols, zugegeben. Beispielsweise können Kieselsole im Sol als hydrolytisch aktive Verbindung wirken. Hierfür eignen sich handelsübliche Kieselsole, wie beispielsweise die Levasile®, Kieselsole der Bayer AG.

Bei Einsatz eines flüssigen Reaktionsmediums sind die Ausgangskomponenten in dem Reaktionsmedium löslich. Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie z.B. ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole, aber auch aliphatische oder aromatische

- 5 Kohlenwasserstoffe, z. B. mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, Ether, Ester, Ketone, Amide und Alkylamide.

Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse und Polykondensation unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses, wobei das Reaktionsgemisch im viskosen  
10 Sol-Zustand zum Beschichten des Substrats verwendet wird.

Gegebenenfalls wird die Hydrolyse und Polykondensation in Gegenwart eines Komplexbildners durchgeführt, z.B. Nitraten,  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (z.B. Acetylacetonaten oder Acetessigsäureester), Carbonsäuren (z.B. Methacrylsäure) oder Carboxylaten (z.B. Acetat, Citrat oder Glykolat), Betainen, Diolen, Diaminen (z.B. DIAMO) oder Kronenether.

Das Verhältnis der hydrolytisch aktiven Komponenten zu den hydrolysierbaren Silanen (und gegebenenfalls den glasbildenden Elementen) kann durch den

- 20  $R_{OR}$ -Wert gekennzeichnet werden. Der  $R_{OR}$ -Wert stellt das Stoffmengenverhältnis von Wasser aus den hydrolytisch aktiven Komponenten (Wasser, wäßrige Säure, Kieselsol usw.) zu den vorstehend aufgeführten hydrolysierbaren Gruppen X aus den Silankomponenten (und gegebenenfalls den entsprechenden hydrolysierbaren Gruppen der glasbildenden Elementen) dar. Das erhaltene Sol besitzt beispielsweise einen  $R_{OR}$ -Wert von 0,1 bis 10 und bevorzugt von 0,2 bis 2.

Das erhaltene Polykondensat wird bevorzugt in Form eines Sols mit Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetallociden vermischt, wobei das

- 30 Verhältnis von Übergangsmetallocid-Teilchen zu Polykondensat 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 10 : 1 bis 2 : 1 beträgt. Bei diesem Verhältnis werden für das Polykondensat mit Ausnahme von gegebenenfalls hinzugefügtem organischem Lösungsmittel die zur Herstellung des Polykondensats hinzugegebenen Komponenten (insbesondere die anorganischen Partikel zur Herstellung des Kondensats) berücksichtigt.

Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der eingesetzten Übergangsmetallocide liegt beispielsweise in einem Bereich von 10 nm bis 20 µm. Bei beschichteten Substraten, die zur Geruchsverbesserung eingesetzt  
5 werden sollen, werden bevorzugt Übergangsmetallocid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 20 µm eingesetzt.

Die Teilchen bestehen im wesentlichen beziehungsweise bevorzugt vollständig aus Übergangsmetallocid. Die Übergangsmetallocid-Teilchen können aus einem  
10 Übergangsmetallocid oder aus Übergangsmetallocid-Mischungen bestehen. Bei den bevorzugt eingesetzten Übergangsmetallocid-Mischungen werden bevorzugt verschiedene Übergangsmetallocidpulver miteinander vermengt, so daß Teilchen aus verschiedenen Übergangsmetallociden vorliegen. Selbstverständlich können auch Teilchen, die verschiedene  
15 Übergangsmetallocide enthalten, eingesetzt werden.

Insbesondere bei der Verwendung für Oxidationszwecke können aber neben den im wesentlichen aus Übergangsmetallociden bestehenden Teilchen, auch teilweise oder vollständig Teilchen eingesetzt werden, die an der Oberfläche die  
20 nachstehend aufgeführten Übergangsmetallocide aufweisen, ansonsten aber aus einem anderen Material bestehen. Die Übergangsmetallocid-Teilchen bestehen dann aus Teilchen eines Materials, das vorzugsweise aus einem der nachstehend für die anorganischen Partikel genannten Materialien gewählt ist, das an der Oberfläche mit einem oder mehreren Übergangsmetallociden beschichtet ist. Vorzugsweise sind diese Teilchen an der Oberfläche vollständig mit den Übergangsmetallociden beschichtet. Diese Teilchen werden bei dem Gewichtsverhältnis von Übergangsmetallocid-Teilchen zu Polykondensat als Ganzes als Übergangsmetallocid-Teilchen berücksichtigt. Hierbei handelt es sich insbesondere um die nachstehend aufgeführten Partikel im  
30 Mikrometerbereich, die an der Oberfläche mit Übergangsmetallociden versehen beziehungsweise imprägniert sind.

Bei den Übergangsmetallociden handelt es sich insbesondere um katalytisch wirkende Übergangsmetallocide, die desodorierende und/oder oxidierende  
35 Eigenschaften aufweisen. Unter den Übergangsmetallen werden wie üblich die Elemente der Nebengruppen I bis VIII des Periodensystems und die

Lanthaniden- und Actiniden-Elemente verstanden. Das Übergangsmetallocid wird besonders bevorzugt ausgewählt aus den Oxiden der Metalle La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag und Zn oder aus Mischungen dieser Metallocide. Bevorzugt eingesetzt werden Übergangsmetallocid-Mischungen,

- 5 wobei Mischungen der Oxide von Mn und Ce mit einem oder zwei weiteren Übergangsmetallen, wie Mischungen der Oxide von Mn/Co/Ce, Mn/Cu/Ce, Mn/Ni/Ce, Mn/Fe/Ce oder Mn/Co/Ni/Ce, besonders bevorzugt sind. Eine weiter bevorzugte Übergangsmetallocid-Mischung ist eine Mischung der Oxide von Cu/V/La. Es können auch Mischoxide der vorgenannten Übergangsmetalle 10 eingesetzt werden.

- In den Übergangsmetallocid-Mischungen sind folgende Mengen der entsprechenden Metallocide in der Metallocid-Mischung bevorzugt: Ce: 1-70 Gew.%, V: 5-70 Gew.%, Mn: 20-95 Gew.%, Fe: 20-95 Gew.%, Co: 1-50 Gew.%, 15 Ni: 1-50 Gew.%, Cu: 1-95 Gew.%.

Konkrete Beispiele für Übergangsmetallocide sind  $MnO_2$  (Pyrolusit),  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Co_2O_3$ ,  $CoO$  und  $CeO_2$ . Natürlich kann auch jedes andere geeignete Übergangsmetallocid eingesetzt werden.

- 20 Die BET-Oberfläche der eingesetzten Teilchen liegt beispielsweise in einem Bereich von 1 bis 100  $m^2/g$ .

- Neben den Übergangsmetallocid-Teilchen können in der Beschichtungsmasse zusätzlich Co-Katalysatoren, z. B. in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Übergangsmetallocid-Teilchen, eingesetzt werden. Geeignete Co-Katalysatoren sind etwa K-, Mg-, Ca-, Ba- und Sr-Salze sowie Al- und Sn-Oxid. Als Salze eignen sich beispielsweise die entsprechenden Halogenide, Hydroxide, Nitrate, Carbonate, Phosphate oder Carbonate. Die Zugabe kann 30 z.B. durch Mischen des Co-Katalysators mit den Übergangsmetallocid-Teilchen oder mit den Mischungen der Übergangsmetallocid-Teilchen vor Zugabe zum Polykondensat oder durch separate Zugabe des Co-Katalysators in die Beschichtungsmasse erfolgen. Im ersten Fall werden bevorzugt Pulver eingesetzt und im letzteren Fall verwendet man bevorzugt leicht lösliche Salze 35 des Co-Katalysators.

In der Beschichtungsmasse können auch anorganische Partikel enthalten sein, die bei der Herstellung des Polykondensats oder der Beschichtungsmasse oder danach zugegeben werden können. Dabei kann es sich um nanoskalige

- 5 anorganische Partikel oder um Partikel im Mikrometerbereich handeln. Es können auch Partikel beider Größenordnungen zugegeben werden, wobei die Partikel im Mikrometerbereich insbesondere bei Verwendung der katalytischen Zusammensetzung zur Oxidation von organischen Komponenten oder Kohlenstoff eingesetzt werden.

10

Die anorganischen Partikel können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise handelt es sich um Oxide. Bevorzugte Oxide sind Oxide von Si und Al (insbesondere Boehmit). Die Partikel können z. B. in Form von Pulvern oder, insbesondere die nanoskaligen, in Form von Solen zugegeben werden.

15

Die nanoskaligen anorganischen Partikel besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 300, insbesondere bis zu 100 nm und besonders bevorzugt bis zu 50 nm. Die Partikel können in kolloidaler Form zugegeben werden. Dabei kann es sich um Sole oder dispergierbare Pulver

- 20 handeln. Spezielle Beispiele für nanoskalige anorganische Partikel sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , Eisenoxide oder Kohlenstoff (Ruß und Graphit), insbesondere  $\text{SiO}_2$ . Ganz bevorzugt werden Kieselsole als nanoskalige anorganische Teilchen eingesetzt.

- 25 Insbesondere wenn die katalytischen Zusammensetzungen als oxidativ wirkende Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, können zur Beschichtungsmasse auch anorganische Partikel im Mikrometerbereich zugegeben werden. Sie dienen zur Strukturierung der Beschichtung und zur Erzeugung von Hohlräumen. Diese Partikel besitzen einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von beispielsweise 1 bis 500, bevorzugt 10 bis 300  $\mu\text{m}$ . Es handelt sich dabei bevorzugt um oxid- und/oder hydroxylhaltige Verbindungen der Elemente der III und IV Hauptgruppe wie Aluminium- oder Siliciumoxide. Sie können aktiviert sein. Als Beispiele können Kieselgur, Aluminiumoxid 90, Kieselgel 40 oder Kieselgel 60, hergestellt von der Firma Merck, genannt werden.

Die oben genannten anorganischen Partikel im Mikrometerbereich können vor dem Einsatz mit Metallsalzen oder Mischungen von Metallsalzen, z. B. Chloriden, Phosphaten, Formiaten, Nitraten oder Acetaten, getränkt und anschließend bei erhöhten Temperaturen getempert werden, um katalytisch aktive Metalloxide auf der Oberfläche zu erzeugen. Bevorzugt werden Metallnitrate oder Metallacetate eingesetzt, da die Anionen bei der Behandlung im verwendeten Temperaturbereich flüchtige Produkte bilden. Als Metalle werden die für die Übergangsmetallocid-Teilchen genannten Übergangsmetalle eingesetzt. Man erhält dann Partikel, die an der Oberfläche mit Übergangsmetallociden versehen sind, und die erfindungsgemäß als Übergangsmetallocid-Teilchen eingesetzt werden, und beim Gewichtsverhältnis von Übergangsmetallocid-Teilchen zu Polykondensat als Ganzes berücksichtigt werden.

Die Beschichtungsmasse kann auch weitere Additive enthalten. Es können z.B. Additive verwendet werden, die sich zur Viskositätseinstellung und/oder insbesondere zur Erzeugung von Hohlräumen bei der thermischen Behandlung der Beschichtungsmassen eignen. Hierfür können z.B. übliche Verdickungsmittel eingesetzt werden. Konkrete Beispiele sind Cellulose-Derivate, z. B. Hydroxypropylcellulose, Stärke, modifizierte Stärke, Polyvinylalkohol und Glycole, z. B. Polyethylenglycol. Bevorzugt werden Cellulose-Derivate, insbesondere Hydroxypropylcellulose verwendet. Daneben können auch die in katalytischen Zusammensetzungen üblichen Additive wie Pigmente (z.B. Schwarzpigmente) eingesetzt werden.

Die Viskosität des mit den Übergangsmetallocid-Teilchen vermischten Sols kann gegebenenfalls noch durch Entfernen oder Zugabe eines Lösungsmittels, z. B. eines der vorstehend genannten, eingestellt werden. Es ist in dieser Form üblicherweise auch lange lagerfähig. Gegebenenfalls kann es durch Zugabe von Wasser oder wäßriger Säure aktiviert werden, wobei die Beschichtungsmasse dann bevorzugt innerhalb eines Monats eingesetzt wird.

Die Beschichtungsmasse wird nach üblichen Beschichtungsmethoden auf den Träger aufgebracht. Anwendbare Techniken sind z.B. das Tauchen, Gießen, Schleudern, Aufsprühen oder Aufstreichen.

Geeignete Träger sind z.B. solche aus Metallen wie Edelstahl, Stahl, Kupfer, Messing und Aluminium; Metalloxiden, Gläsern wie Floatglas, Borosilikatglas, Bleikristall oder Kieselglas; Glaskeramiken, und Keramiken wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,

- 5  $\text{SiO}_2$ -Mischoxiden oder auch Email, aber auch poröse Träger wie z.B. poröse Keramiken. Die Form der Träger ist beliebig. Es kann sich um ebene oder strukturierte Träger handeln. Besonders geeignet sind Träger in Form von Geflechten, Wabenkörpern oder Netzen, etwa Drahtgeflechte, beispielsweise Stahldrahtgeflechte, keramische Wabenkörper oder Drahtnetze.

10

Vor dem Auftrag der Beschichtungsmasse können die Träger vorbehandelt werden. Beispielsweise werden sie einer Reinigung, z. B. mit handelsüblichen alkalischen Reinigern, unterworfen. Ebenfalls kann z.B. durch das Temperiern von Stahlträgern und die Ausbildung von Chromoxidwhiskern an der Oberfläche eine wesentlich verbesserte Haftung des Beschichtungsmaterials auf Stahlträgern erreicht werden.

Der erhaltene Überzug wird gegebenenfalls vorgetrocknet und dann thermisch behandelt. Dies kann bei Temperaturen von 200°C bis 700°C, vorzugsweise

- 20 300°C bis 400°C, erfolgen. Die thermische Behandlung kann an der Luft oder in einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden. Die Wärmebehandlung kann gegebenenfalls auch durch IR- oder Laser-Strahlung erfolgen. Bei der thermischen Behandlung kann es z.B. zur Trocknung, Härtung oder Verfestigung bzw. Verdichtung der Beschichtungsmasse kommen.

Die Beschichtung wird bevorzugt so ausgeführt, daß Schichtdicken von 0,01 bis 500 µm, bevorzugt 1 bis 500 µm, erhalten werden. Werden die katalytischen Zusammensetzungen zum Zwecke der Desodorierung eingesetzt, sind Schichtdicken von 30 bis 100 µm, insbesondere 25 bis 75 µm, bevorzugt.

- 30 Werden die katalytischen Zusammensetzungen als oxidativ wirksame Oberflächen eingesetzt, sind bei Verwendung von Übergangsmalloxiden mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von unter 200 nm Schichtdicken von 1 bis 10 µm geeignet. Die als oxidativ wirksame Oberflächen dienenden katalytischen Zusammensetzungen, die zusätzlich anorganische Partikel im 35 Mikrometerbereich enthalten, weisen bevorzugt Schichtdicken von 100 bis 400

µm auf.

- Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen können eine poröse oder eine nicht poröse Beschichtung aufweisen. Vorzugsweise weisen die 5 katalytischen Zusammensetzungen poröse Beschichtungen auf. Bei den Poren kann es sich dabei um mikroskopisch sichtbare Hohlräume an der Oberfläche und/oder um feinere Mikroporen handeln. Die unter dem Mikroskop auf der Oberfläche sichtbaren Hohlräume zeigen etwa eine globuläre Morphologie (Halbkugeln) und ihr Durchmesser beträgt etwa 1 bis 5 µm. Ihre Ausdehnung 10 und Form im Innern der Schicht lässt sich mikroskopisch nicht feststellen. Die Bestimmung der BET-Oberflächen von bevorzugten Ausführungsformen weist darauf hin, daß alternativ oder zusätzlich feinere Mikroporen darin vorhanden sind.
- 15 Die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung wirkt desodorierend, d.h. durch Substanzen verursachte Geruchsbelastungen können verringert oder ganz vermieden werden. Die desodorierende Wirkung wird insbesondere bei Temperaturen über 150°C, z.B. bei Temperaturen von 150 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 350°C, festgestellt. Die geruchsbelastete Luft wird dabei an der 20 katalytischen Zusammensetzung bei erhöhten Temperaturen vorbeigeleitet. Dabei werden in der Luft befindliche Substanzen abgebaut.

Die katalytische Zusammensetzung ist auch in der Lage organische Komponenten oder Kohlenstoff, z.B. Ruß oder Graphit, die sich beispielsweise auf der Oberfläche der katalytischen Zusammensetzung befinden, zu oxidieren. Die oxidierende Wirkung wird insbesondere bei den vorstehend ausgeführten Temperaturbereichen festgestellt.

- Aufgrund dieser Eigenschaften wird die katalytische Zusammensetzung 30 bevorzugt dort eingesetzt, wo Geruchsbelastungen auftreten können oder wo besonders „geruchsneutrale“ Luft (also Luft mit möglichst wenig zusätzlichen Stoffen) wünschenswert ist bzw. wo die Oxidation von organischen Komponenten oder Kohlenstoff gewünscht ist. Allgemein können die katalytischen Zusammensetzungen z. B. bei der Viehzucht, der 35 Lebensmittelverarbeitung, z. B. Fischverarbeitung oder in Käsereien, in Fabrikationsprozessen, bei der Müllverarbeitung oder allgemein in chemischen

Industrieanlagen aber auch in Wohnräumen verwendet werden. Konkrete Beispiele für Anwendungsgebiete sind daher Toiletten aller Art, Bäder, Transportmittel, wie Automobile, Verbrennungsanlagen, insbesondere deren Abgaseinrichtungen, z. B. der (Diesel)auspuff eines Automobils, Wohnwagen,

5 Tanks, Stallungen, Tankstellen, Faultürme von Kläranlagen, Kompostieranlagen, Güllestationen, Silos, Abluftanlagen aller Art, Atemschutzmasken, Kleiderschränke, Windeln, Müllcontainer oder Gassensoren. Die katalytische Zusammensetzungen werden dabei bevorzugt so eingesetzt, daß sie sich direkt auf irgendeiner Oberfläche des jeweiligen Gegenstandes befinden, wobei dann

10 diese Oberfläche als Substrat dient, oder sie befinden sich in einer gegebenenfalls über eine Anschlußleitung verbundenen Zusatzeinrichtung innerhalb oder in der Nähe des Gegenstandes bzw. des Raumes, in der sich die Gegenstände befinden.

**BEISPIELE****A. Herstellung der Silansole****5 Silansol 1: MTKS-Sol, R<sub>OR</sub> = 0,4**

Eine Mischung aus 1069,86 g (6,0 mol) Methyltriethoxysilan und 312,48 g (1,5 mol) Tetraethoxysilan wird in zwei Portionen (Portion 1 und Portion 2) gleichen Gewichts geteilt.

- Zu Portion 1 gibt man unter gutem Rühren 246,84 g Kieselsol (Levasil 300/30, wässrig, basisch, Bayer AG). Nachdem sich eine Emulsion gebildet hat (ca. 30 s) gibt man 5,60 g 36 Gew.-%ige HCl zu. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man die Portion 2 in einem Zuge schnell zu. Nach kurzer Zeit trübt sich die Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend röhrt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man lässt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen, dekantiert vom sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MTKS-Sol.

**Silansol 2: MDKS-Sol, ROR = 0,2**

- Eine Mischung aus 356,62 g (2,0 mol) Methyltriethoxysilan und 74,14 g (0,5 mol) Dimethyldiethoxysilan wird unter gutem Rühren gleichzeitig mit 35,10 g Kieselsol (Levasil 300/30, wässrig, basisch, Bayer AG) und 1,10 g 36 Gew.-%iger HCl versetzt. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Nach kurzer Zeit trübt sich die Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend röhrt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man lässt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen, dekantiert vom sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MDKS-Sol.

**30 Silansol 3: MPTKS-Sol, ROR = 0,4**

- Eine Mischung aus 11,59 g (0,065 mol) Methyltriethoxysilan, 3,61 g (0,015 mol) Phenyltriethoxysilan und 4,17 g (0,020 mol) Tetraethoxysilan wird unter gutem Rühren gleichzeitig mit 3,29 g Kieselsol (Levasil 300/30, wässrig, basisch, Bayer AG) und 0,13 g 36 Gew.-%iger HCl versetzt. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Nach kurzer Zeit trübt sich die

Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend röhrt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen, dekantiert vom sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MPTKS-Sol.

5

#### **Silansol 4: MPrTKS-Sol, ROR = 0,4**

Eine Mischung aus 15,00 g (0,084 mol) Methyltriethoxysilan, 14,95 g (0,091 mol) *n*-Propyltrimethoxysilan und 8,96 g (0,043 mol) Tetraethoxysilan wird unter gutem Rühren gleichzeitig mit 7,00 g Kieselsol (Levasil 300/30, wäßrig, basisch,

- 10 Bayer AG) und 0,23 g 32 Gew.-%iger HCl versetzt. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Nach kurzer Zeit trübt sich die Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend röhrt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen, dekantiert vom
- 15 sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MPrTKS-Sol.

#### **Silansol 5: MD-Sol, ROR = 0,4**

Eine Mischung aus 35,66 g (0,2 mol) Methyltriethoxysilan und 7,41 g (0,05 mol) Dimethyldiethoxysilan wird mit 5,04 g 0,1N HCl unter gutem Rühren versetzt.

- 20 Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen und erhält so das gebrauchsfähige MD-Sol.

### **B. Herstellung der Katalysatormischungen**

Als Katalysatormischungen werden Mischungen kommerzieller Übergangsmetallocid-Pulver der Fa. Ferro oder Aldrich verwendet:

MnO<sub>2</sub> : Pulver der Fa. Ferro, überwiegend MnO<sub>2</sub> (Pyrolusit), wenig γ-MnO<sub>2</sub> und wenig MnO<sub>2</sub>

- 30 Co<sub>y</sub>O<sub>x</sub> : Pulver der Fa. Ferro, überwiegend Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sehr wenig CoO

### **Katalysatormischung 1: Mn/Co/Ce**

Die Katalysatormischung 1 wird durch inniges Mischen von 800,00 g  $\text{MnO}_2$ , 100,00 g  $\text{Co}_y\text{O}_x$  und 100,00 g  $\text{CeO}_2$  hergestellt.

5    **Katalysatormischung 2: Mn/Co/Ce**

Die Katalysatormischung 2 wird durch inniges Mischen von 800,00 g  $\text{MnO}_2$ , 150,00 g  $\text{Co}_y\text{O}_x$  und 50,00 g  $\text{CeO}_2$  hergestellt.

### **Katalysatormischung 3: Mn/Cu/Ce**

10   Die Katalysatormischung 3 wird durch inniges Mischen von 650,00 g  $\text{MnO}_2$ , 300,00 g  $\text{Cu}_2\text{O}$  und 50,00 g  $\text{CeO}_2$  hergestellt.

### **Katalysatormischung 4: Mn/Co/Ni/Ce**

15   Die Katalysatormischung 4 wird durch inniges Mischen von 700,00 g  $\text{MnO}_2$ , 100,00 g  $\text{Co}_y\text{O}_x$ , 150,00 g NiO und 50,00 g  $\text{CeO}_2$  hergestellt.

## **C. Herstellung der Beschichtungsmassen**

### **Beispiel 1**

20   1000,00 g Katalysatormischung 1 werden mit 300,00 g Silansol 1 und 233,33 g Ethanol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des  $R_{\text{OR}}$ -Werts von 0,4 auf 0,8) 32,35 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, röhrt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

### **Beispiel 2**

1000,00 g Katalysatormischung 2 werden mit 200,00 g Silansol 1 und 350,00 g Ethanol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des  $R_{\text{OR}}$ -Werts von 0,4 auf 0,8) 23,49 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, röhrt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

### **Beispiel 3**

1000,00 g Katalysatormischung 3 werden mit 400,00 g Silansol 2 und 185,00 g Ethanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung

(Erhöhung des  $R_{OR}$ -Werts von 0,2 auf 0,6) 47,97 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, röhrt mindestens 4 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

5 **Beispiel 4**

100,00 g Katalysatormischung 3 werden mit 18,00 g Silansol 3 und 25,00 g Ethanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des  $R_{OR}$ -Werts von 0,4 auf 0,7) 1,52 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, röhrt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

**Beispiel 5**

100,00 g Katalysatormischung 4 werden mit 40,00 g Silansol 5 und 11,00 g Ethanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des  $R_{OR}$ -Werts von 0,4 auf 0,8) 4,66 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, röhrt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

20 **D. Beschichtung und thermische Behandlung (insbesondere für Desodorierungszwecke)**

Als Trägermaterial werden Stahldrahtgeflechte (Durchmesser ca. 5 cm, Höhe ca. 1 cm) oder keramische Wabenkörper verwendet. Die Stahlgeflechte werden zunächst mit einem kommerziellen, alkalischen Reiniger entfettet, anschließend mit deionisiertem Wasser gut nachgespült, und dann bei Raumtemperatur getrocknet. Die trockenen Stahlgeflechte werden anschließend 1h bei 500°C getempert.

Die Beschichtung erfolgt durch Tränken der Stahldrahtgeflechte oder der keramischen Wabenkörper in einer der unter Abschnitt C beschriebenen Beschichtungsmassen (Beschichtungssuspensionen). Die überschüssige Beschichtungssuspension wird durch Durchblasen mit Preßluft entfernt. Nach Trocknung bei Raumtemperatur (2 h) erfolgt die Verfestigung der Beschichtung durch thermische Behandlung. Die beschichteten Träger wurden dazu innerhalb von 1 h von Raumtemperatur auf 300°-400°C aufgeheizt, 1 h Stunde bei 300°-400°C gehalten, und anschließend während 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Alternativ kann die thermische Behandlung auch durch direktes Einstellen der getrockneten, beschichteten Träger in einen auf 300°-400°C vortemperierten Ofen, und schnelles Abkühlen der heißen Träger auf Raumtemperatur während einiger Minuten erfolgen.
- 5

Die Schichtdicken der thermisch verfestigten Schichten liegen typischerweise im Bereich von 25-75 µm. Die Schichtdicken können z.B. zum einen durch die Viskosität der Beschichtungssuspension (diese kann z.B. durch Zugabe einer geeigneten Menge an Ethanol eingestellt werden), zum anderen durch den Druck der Preßluft, bzw. die Einwirkzeit der Preßluft beim Entfernen der überschüssigen Beschichtungssuspension, eingestellt werden.

10

#### **E. Katalytische Zusammensetzung 1 (insbesondere für die Oxidation)**

- 15 **E.1 Darstellung eines Mn/Cu/Ce - Katalysators auf Aluminiumoxid-Partikeln**
- 40,47 g (0,141 mol)  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , 11,63 g (0,050 mol)  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$  und 15,20 g (0,035 mol)  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  werden in einer Mischung aus 30,00 g Ethanol und 30,00 g Wasser bei 50°C gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 100,00 g Aluminiumoxid 90 (aktiv, sauer (alternativ kann auch neutrales oder basisches eingesetzt werden), Partikelgröße 63-200 µm, Fa. Merck) und dampft das Lösungsmittelgemisch unter Rühren bei 50-70°C während 3 h ab. Das mit den Metallnitraten imprägnierte Aluminiumoxid wird anschließend 1h bei 500°C getempert. Analog können auch die entsprechenden molaren Mengen an Metallacetaten eingesetzt oder anstelle von Aluminium 90 die ebenfalls von der Fa. Merck hergestellten Kieselgel 40, Partikelgröße 63-200 µm, Kieselgel 60, Partikelgröße 63-200 µm oder Kieselgur, Partikelgröße ca. 100 µm, verwendet werden.
- 20
- 25

#### **E.2 Beschichtungsmasse**

- 30 150,00 g des vorstehend beschriebenen Mn/Cu/Ce-Katalysators (E.1) auf den Aluminiumoxid-Partikeln und 50,00 g Katalysatormischung 1 werden innig gemischt. Zu dieser Mischung fügt man unter Rühren 100,00 g einer 5 Gew.-%igen Lösung von Hydroxypropylcellulose in Ethanol. 140,00 g Silansol 2 werden zur Aktivierung (Erhöhung des  $R_{OR}$ - Werts von 0,2 auf 0,8) unter Rühren 35 mit 22,67 g (1,26 mol) Wasser versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Das aktivierte MDKS-Sol wird unter Rühren bei Raumtemperatur zur oben beschriebenen Mischung aus Mn/Cu/Ce-Katalysator, Katalysatormischung 1 und Hydroxypropylcellulose in Ethanol gefügt und anschließend 15 min bei Raumtemperatur gerührt, um die gebrauchsfertige Beschichtungsmasse zu erhalten.

5

### **E.3 Beschichtung und thermische Verfestigung**

Als Trägermaterial werden Stahlsubstrate (Bleche 10 x 10 cm) verwendet. Die Stahlsubstrate werden zunächst mit einem kommerziellen, alkalischen Reiniger 10 entfettet, anschließend mit deionisiertem Wasser gut nachgespült, und dann bei Raumtemperatur getrocknet. Die trockenen Stahlsubstrate können anschließend 1 h bei 500°C getempert werden.

10

Die gereinigten oder die gereinigten und getemperten Stahlsubstrate werden mit 15 der Beschichtungsmasse geflutet. Die beschichteten Stahlsubstrate werden 1 h bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend innerhalb von 1 h von Raumtemperatur auf 500°C aufgeheizt, 1 h bei 500°C gehalten, und anschließend innerhalb von 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Die Schichtdicken der thermisch verfestigten Schichten liegen typischerweise im Bereich von 150-400 µm, je nach verwendetem Trägermaterial und verwandelter Menge an Beschichtungsmasse.

## **F. Katalytische Zusammensetzung 2 (insbesondere für die Oxidation)**

### **F.1 Herstellung eines Mischoxidkatalysators durch Co-Präzipitation von Mn/Co/Ce**

121,42 g (0,423 mol)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , 14,55 g (0,050 mol)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  und 9,42 g (0,022 mol)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  werden in 350,00 g Wasser bei 80°-90°C gelöst. Als Fällungsreagenz wird eine Lösung von 66,77 g (1,19 mol) KOH in 300,00 g Wasser, die unter Rühren mit 1,60 g Tween 80 (Polyoxyethylen(20)-sorbitanmonooleat, Fa. Aldrich) und 1,60 g (0,012 mol) 1-Octanol versetzt wird, verwendet. Die oben beschriebene Lösung der Metallnitrate wird bei 80°-90°C unter Rühren während 5 min mit dem oben beschriebenen Fällungsreagenz

30

versetzt. Die so erhaltene homogene, lehmfarbene Suspension wird weitere 2 h bei 90°C gerührt, anschließend filtriert man vom Niederschlag ab, wäscht diesen zwei mal mit je 150 g Wasser und einmal mit 50 ml Ethanol. Der Niederschlag wird 1 h bei 70°C vorgetrocknet und anschließend innerhalb von 1 h von 5 Raumtemperatur auf 600°C aufgeheizt, 2 h bei 600°C gehalten, und dann innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das so erhaltene, grünliche Pulver wird in 250,00 g Wasser bei 90°C aufgeschlämmt, und dann, nach Zusatz von 1,60 g Tween 80 und 1,60 g (0,012 mol) 1-Octanol, mit Hilfe eines Ultraschalldesintegrators innerhalb von 30 min redispergiert. Anschließend filtriert man vom Niederschlag ab, wäscht diesen zwei mal mit je 50 g Wasser und einmal mit 100 g Ethanol. Der Niederschlag wird 1 h bei 70°C vorgetrocknet und anschließend innerhalb von 1 h von Raumtemperatur auf 250°C aufgeheizt, 1 h bei 250°C gehalten, und dann während 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält ein feines, grünliches Katalysatorpulver.

## F.2 Beschichtungsmasse

3,00 g Silansol 2 werden zur Aktivierung (Erhöhung des  $R_{OR}$  Werts von 0,2 auf 20 0,8) unter Rühren mit 0,48 g (0,027 mol) Wasser versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zum aktivierten MDKS-Sol gibt man unter Rühren 10,00 g des unter Punkt F.1 beschriebenen Katalysatorpulvers und 8,00 g Ethanol, man röhrt 30 min bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfähige Beschichtungsmasse.

## F.3 Beschichtung und thermische Verfestigung

Als Trägermaterial werden Stahlsubstrate (Bleche 10 x 10 cm) verwendet. Die Stahlsubstrate werden zunächst mit einem kommerziellen, alkalischen Reiniger entfettet, anschließend mit deionisiertem Wasser gut nachgespült, und dann bei 30 Raumtemperatur getrocknet. Die trockenen Stahlgeflechte können anschließend 1h bei 500°C getempert werden. Die gereinigten oder die gereinigten und getemperten Stahlsubstrate werden mit der Beschichtungsmasse geflutet. Die beschichteten Stahlsubstrate werden 1 h bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend innerhalb von 1 h von Raumtemperatur auf 300°-600°C 35 aufgeheizt, 1 h bei 300°-600°C gehalten, und anschließend während 6 h auf

Raumtemperatur abgekühlt.

Die Schichtdicken der thermisch verfestigten Schichten liegen typischerweise im Bereich von 1-10 µm, je nach verwendeter Menge an Beschichtungsmasse.

5

### G. Bewertung

#### **Verfahren zur Bestimmung der desodorierenden Wirkung**

In einen auf 300°C vorgewärmten Umluftofen (Temperatur am Katalysator ca.

10 300°C, Träger: Stahldrahtgeflechte) werden nacheinander ca. 100 mg der Testsubstanzen:

Pyrazin, Thiazol, Maltol, Vanillin und 2,4-Decadienal  
eingebracht.

15 Die Testsubstanzen verdampfen im heißen Umluftofen, die Dämpfe werden über den Umluftstrom als Abgase (Abgasstrom: 0.5-1.2 l/s) durch einen Auslaßstutzen ohne Katalysator und einen Auslaßstutzen mit Katalysator zu einem nachgeschalteten Probensammler geleitet. Die gesammelten Proben werden mit Hilfe der GC-MS-Spektroskopie analysiert. Aus den Spektren werden

20 Abbauraten für die Testsubstanzen im Abgasstrom der über den Katalysator läuft, im Vergleich zum Abgasstrom der nicht über einen Katalysator läuft, ermittelt (Prinzip: Relativmessung an einem experimentellen Aufbau). Die Abbauraten sind nachfolgend in % angegeben.

Katalysator	Pyrazin	Thiazol	Maltol	Vanilin	Decadienal
5	Pd/Pt-Kat(*1)	0	0	90	90
	(*2)	83	88	73	78
	(*3)	69	56	74	70

(\*1): Palladium, metallisch, auf Stahldrahtnetzen, handelsüblicher Katalysator.

(\*2): Erfindungsgemäßer Mn/Co/Ce-MTKS-Sol-Kat, Beschichtungsmasse  
Beispiel 1

10 (\*3): Erfindungsgemäßer Mn/Cu/Ce-MDKS-Sol-Kat, Beschichtungsmasse  
Beispiel 3.

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen in der Lage sind, neben den anderen Testsubstanzen, auch Heterocyclen wie Pyrazin und Thiazol abzubauen. Dies ist mit handelsüblichen Palladium-Katalysatoren nicht möglich. Außerdem tritt bei den erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen nach 10 Testzyklen kein Verlust an katalytischer Aktivität auf. Dagegen wird der handelsübliche Palladium-Katalysator durch Heterocyclen wie Thiazol vergiftet, d.h. er verliert mit der Zeit 20 an katalytischer Aktivität.

#### Bewertung des Oxidationsvermögens

[Prüfmethode nach DIN 51 171, "Prüfung des Selbstreinigungsvermögens kontinuierlich selbstreinigender Emaillierungen"]

Auf die zu untersuchenden Proben werden an fünf auf einem Kreis angeordneten Stellen so lange definierte Mengen (je 20-25 mg) Soja- oder Motorenöl aufgetropft, und nach jedem Auf tropfen durch eine einstündige Wärmebehandlung bei 250°C verbrannt, bis infolge der Ansammlung 30 unverbrannter Rückstände ein sichtbarer Glanz auftritt. Zur Beurteilung dienen die Anzahlen der Zyklen bis zum Glanzauftritt.

Beschichtung	Öl	Zahl der Zyklen bis Glanz
--------------	----	---------------------------

(*1)	Soja	4-5
(*2)	Soja	15-17
5 (*3)	Soja	13-15
(*4)	Motoren	10-12

(\*1): Handelsübliches, oxidativ wirkendes Email, enthält Fe/Mn-Oxide

(\*2): Katalytische Zusammensetzung 1

10 (\*3): Katalytische Zusammensetzung 1, aber unter Verwendung von Kieselgel  
40 als Trägermaterial anstelle von Aluminiumoxid 90

(\*4): Katalytische Zusammensetzung 2, z.B. für den Feuersteg von  
Motorenkolben

15 Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen (Schichtdicken  
zwischen 150-400 Mikrometer) weisen aufgrund der vorhandenen Hohlräume in  
der Beschichtung eine hohe Saugfähigkeit und damit ein gutes  
Spreitungsvermögen für Öle auf. Im Gegensatz dazu weisen die glasartigen  
Emails ein geringes Saug- und Spreitungsvermögen auf.

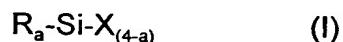
## PATENTANSPRÜCHE

1. Katalytische Zusammensetzung für Desodorisierungs- oder  
 5 Oxidationszwecke, die eine Beschichtung aus einer Beschichtungsmasse auf einem Träger umfaßt und erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungsmasse, umfassend (1) ein Polykondensat aus  
 (A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



- 10 worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist,  
 15 oder einem davon abgeleiteten Oligomer,  
 (B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glasbildenden Elementen,  
 und (2) Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetallociden, wobei das Gewichtsverhältnis von Übergangsmetallocid-Teilchen zu  
 20 Polykondensat 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt, auf den Träger und thermisches Behandeln der aufgebrachten Beschichtungsmasse.
2. Katalytische Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei 50 bis 95 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist.
3. Katalytische Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetallocid ausgewählt ist aus den  
 30 Oxiden der Metalle La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag und Zn oder Mischungen davon.
4. Katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser der Übergangsmetallocid-Teilchen 10 nm bis 20 µm beträgt.

5. Katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Beschichtung 0,01 bis 500 µm beträgt.
- 5
6. Katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus Metall, Metalloxid, Glas, Glaskeramik, Keramik oder porösem Material besteht.
- 10 7. Katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse, gegebenenfalls nach vorherigem Trocknen, in einem Temperaturbereich von 200 bis 700°C behandelt worden ist.
- 15 8. Katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsmasse zusätzlich anorganische Partikel enthalten sind.
9. Katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus der Beschichtungsmasse porös ist.
- 20
10. Verfahren zur Herstellung einer katalytischen Zusammensetzung für Desodorisierungs- oder Oxidationszwecke, die eine Beschichtung aus einer Beschichtungsmasse auf einem Träger umfaßt, bei dem (1) ein Polykondensat aus  
 (A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



30

worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer,

35

(B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von  
glasbildenden Elementen,

5 mit (2) Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden in  
einem Gewichtsverhältnis von Übergangsmetallocid-Teilchen zu  
Polykondensat von 10 : 1 bis 1 : 10 vermischt werden, eine diese  
Mischung umfassende Beschichtungsmasse auf den Träger aufgetragen  
wird und gegebenenfalls nach Trocknen thermisch behandelt wird.

10 11. Verwendung der katalytischen Zusammensetzung nach einem der  
Ansprüche 1 bis 9 zur Desodorierung.

12. Verwendung der katalytischen Zusammensetzung nach einem der  
Ansprüche 1 bis 9 zur Oxidation von organischen Komponenten oder  
Kohlenstoff.

## Z U S A M M E N F A S S U N G

KATALYTISCHE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZU IHRER  
HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

5

Diese Erfindung betrifft eine katalytische Zusammensetzung, die eine Beschichtung aus einer Beschichtungsmasse auf einem Träger umfaßt und erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungsmasse, umfassend (1) ein Polykondensat aus mindestens einem hydrolysierbaren Organosilan sowie

10 gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glasbildenden Elementen, und (2) Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetallociden, wobei das Gewichtsverhältnis von Übergangsmetallocid-Teilchen zu Polykondensat 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt, auf den Träger und thermisches Behandeln der aufgebrachten Beschichtungsmasse. Die Erfindung betrifft  
15 außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser katalytischen Zusammensetzung und ihre Verwendung zum Zweck der Desodorierung oder Oxidation von organischen Komponenten oder Kohlenstoff.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**